



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 196 52 813 A 1

21 Aktenzeichen: 196 52 813.5  
22 Anmeldetag: 18. 12. 96  
43 Offenlegungstag: 25. 6. 98

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 09 D 5/46**  
C 09 D 133/04  
C 09 D 175/04  
C 09 D 163/00  
C 09 D 161/20  
C 09 D 7/14  
B 05 D 7/16  
// C09D 5/02,7/12,  
7/02,7/06,B01F  
17/52

DE 196 52 813 A 1

71 Anmelder:  
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE  
74 Vertreter:  
Dres. Fitzner, Münch & Jungblut, Rechts- und  
Patentanwälte, Ratingen-Berlin, 40878 Ratingen

72 Erfinder:  
Kalck, Ulrich, Dr., 48167 Münster, DE; Woltering,  
Joachim, Dr., 48159 Münster, DE; Bendix,  
Maximilian, Dr., 59302 Oelde, DE; Schuchmann,  
Heike, Dr., 71665 Vaihingen, DE; Borho, Klaus, Dr.,  
67112 Mutterstadt, DE; Weinle, Werner, 67159  
Friedelsheim, DE; Schiessl, Michael, 67454  
Haßloch, DE; Rück, Sven, 67549 Worms, DE;  
Antonietti, Markus, Prof. Dr., 35043 Marburg, DE

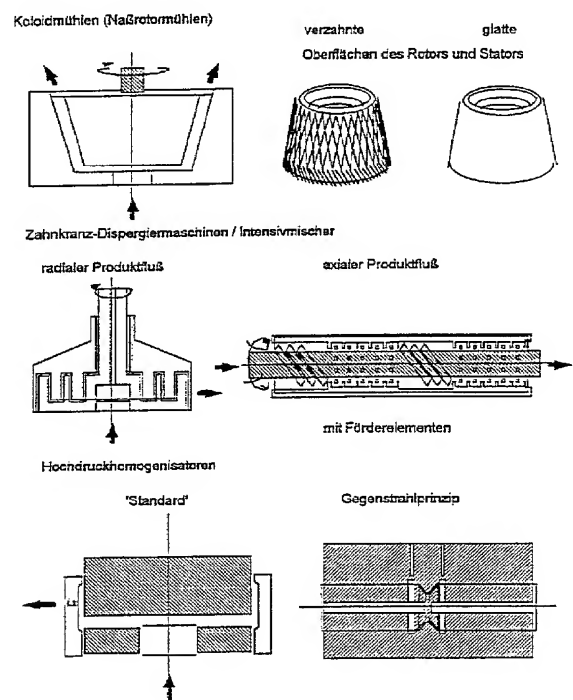
56 Entgegenhaltungen:  
WO 96 37 561

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Wäßrige Pulverlack-Dispersion

57 Die Erfindung betrifft eine wäßrige Pulverlackdispersion, enthaltend Bindemittel, Vernetzungsmittel, Stabilisatoren, Emulgatoren sowie gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfsstoffe und weitere Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger und/oder Antioxidantien, wobei die Partikelgröße der Pulverlackteilchen im Bereich von 100 bis 3000 nm, vorzugsweise 200 bis 700, und das Molekulargewicht zwischen 1000 und 20000, vorzugsweise 1500 und 4000 g/Mol liegt, sowie ein Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Pulverlackdispersion und deren Verwendung zur Beschichtung von Substraten.



DE 196 52 813 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Pulverlack-Dispersion, die sich insbesondere als Überzug für mit Wasserbasislack beschichtete Automobilkarosserien eignet.

Für die Beschichtung von Automobilkarosserien werden heute vorzugsweise Flüssiglacke verwendet. Diese verursachen zahlreiche Umweltprobleme aufgrund ihres Lösemittelgehaltes. Dies gilt auch für die Fälle des Einsatzes von Wasserlacken.

Völlig lösemittelfreie Dispersionsfarben werden bislang nur in Anwendungsbereichen (z. B. als Wandfarben im Bautenschutz) eingesetzt, die relativ geringe Anforderungen an die resultierenden Oberflächeneigenschaften stellen. Dort, wo die Beschichtung höchsten optischen und mechanischen Anforderungen genügen muß, z. B. bei Coil-Coating oder Automobil-Decklackierungen, ist ein vollständiger Verzicht auf organische Lösemittel zur Zeit nicht möglich. So weisen viele Wasserlacke einen Restgehalt an organischen Lösemitteln im Bereich von 10 bis 20% auf und sind somit eher als lösemittelreduzierte Lacksysteme zu bezeichnen.

Aus diesem Grund sind in den letzten Jahren vermehrte Anstrengungen unternommen worden, für die Beschichtung Pulverlacke zu verwenden. Die Ergebnisse sind jedoch bisher nicht zufriedenstellend, insbesondere sind zur Erzielung eines gleichmäßigen Aussehens erhöhte Schichtdicken erforderlich. Des weiteren sind die Lackfilme auf Pulverbasis im Bezug auf ihre optischen Eigenschaften wie Verlauf und Glanz und den mechanisch-technologischen Eigenschaften wie Chemikalien-, Wetter- und Wassertropfenbeständigkeit noch nicht optimal. Darüberhinaus zeigen die für die Linienbedingungen von Pulverlacklackierungen im Automobilbereich geeigneten Vernetzungsreaktionen teilweise Schwächen bei der Chemikalien- und Kratzfestigkeit.

Auf der anderen Seite bedingt der Einsatz von pulverförmigen Lacken eine andere Applikationstechnologie, so daß für diese eine spezielle Lackierausrüstung benötigt wird. Dadurch wird die Integration der Pulverlacktechnologie in bereits bestehende Lackierstraßen oft wirtschaftlich unrentabel und somit die Umstellung auf lösemittelfreie Lacksysteme bis zur Neuinstallation der gesamten Lackieranlage verzögert. Zur Zeit sind aufgrund der relativ großen Partikelgröße von ca. 25 µm bei Anwendung der Pulverlacktechnologie kaum Lackfilme zu erzeugen, die eine Schichtdicke von weniger als 50 µm aufweisen.

Die für Flüssiglacke ausgelegten Anlagen können für Pulverlacke nicht verwendet werden. Andererseits haben Flüssiglacke die o.g. Nachteile. Insbesondere stellen die umweltfreundlicheren, wäßrigen Lacksysteme lediglich einen Kompromiß aus Lösemittelgehalt und Beschichtungsqualität dar. Eine Verbesserung der Filmeigenschaften läßt sich in vielen Fällen nur auf Kosten eines höheren Lösemittelgehaltes realisieren. Daher ist man bestrebt, Pulverlacke in Form wäßriger Dispersionen zu entwickeln, die sich mit Flüssiglacktechnologien verarbeiten lassen (US-PS 3 737 401, US-PS 3 787 230, DE-AS 26 01 618, DE-OS 21 40 843, DE 27 16 118, US-PS 4 477 530, US-PS 4 686 249 BASF F+F AG (1987), US-PS 4 510 275, US-PS 4 122 055, US-PS 4 385 138).

Bei diesen sogenannten Powder-Slurries handelt es sich um stabile wäßrige Dispersionen von Pulverlacken. Die ersten Powder-Slurries wurden durch Suspendieren von Pulverlacken in Wasser hergestellt. Die Partikelgröße der Pulverlackharzpartikel betrug hierbei 0,5–80 µm. Es konnten Lackformulierungen mit einem Feststoffgehalt im Bereich von 20–70% realisiert werden. Im Gegensatz zu Wasserlacken ist bei Powder-Slurries ein Zusatz organischer Lösemittel als Verlaufsmittel nicht erforderlich, da sich die Lackpar-

tikel nach der Applikation des Lackes durch die wäßrige Phase gut entspannen können. Dies ist möglich, da zu diesem Zeitpunkt die Harzpartikel in einem relativ niedrigviskosen Medium vorliegen und so über eine ausreichende Mobilität verfügen. Beim sich anschließenden Einbrennprozeß reagieren die Bindemittel und Vernetzpartikel miteinander, so daß diese Mobilität mit zunehmendem Netzwerkaufbau verloren geht. Nach der Vortrocknung einer Powder-Slurry kann diese vereinfacht wie ein Pulverlack betrachtet werden. Hinsichtlich der Partikelgröße der Harze unterscheiden sich die Systeme jedoch deutlich voneinander, was sich bei der Applikation von Powder-Slurries in einer geringeren Schichtdicke (20–45 µm) des eingebrannten Lackes widerspiegelt. Der Vorteil von Pulverlacken, nämlich die zeitliche Trennung vom Schmelzen der Harzpartikel zu einem glatten Film und die nachfolgende Reaktion zu einem geschlossenem Netzwerk findet sich somit auch in Powder-Slurry Systemen wieder.

Powder-Slurries und deren Herstellung sind Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen und Patentanmeldungen. So wird in der DE-OS-21 40 843 die Herstellung eines Pulverlackes durch Einspritzen bzw. Eindüsen einer Lackfarbe in Wasser, Abtrennen und Trocknung des gefällten Pulvers, beschrieben. Alternativ zu diesem Herstellungsverfahren wurde versucht, Pulverlacke durch mechanische Vorzerkleinerung gefolgt von einer Feinnaßmahlung in Wasser in Powder-Slurries zu überführen.

Aus der US-Patentschrift 4268542 ist ferner ein Verfahren bekannt, bei dem eine Pulverlack-Slurry verwendet wird, die sich für die Beschichtung von Automobilen eignet. Hierbei wird zunächst eine herkömmliche Pulverschicht auf die Karosserie aufgetragen und als zweite Schicht die Klarlack-Slurry. Bei dieser Klarlack-Slurry muß mit hohen Einbrenntemperaturen (über 160°C) gearbeitet werden.

In der US-PS 5379947 wird ein Powder-Slurry System für die Beschichtung von Automobilen beschrieben, das auf einem hydroxyfunktionellen Bindemittel und einem epsilon-Caprolactam-blockiertem Isophorondiisocyanat Vernetzer basiert. Nach erfolgter pneumatisch-elektrostatischer Applikation der Powder-Slurry wird diese zunächst 10 Minuten bei 49°C vorgetrocknet und dann 30 Minuten bei 177°C eingebrannt.

Da bei Automobilernlackierungen höhere Einbrenntemperaturen als 150°C aus wirtschaftlichen Gründen und der Farbstabilität der Basislacke sich bisher nicht in der Praxis durchsetzen können. Zudem ist die Feinheit der Pulverteilchen nicht zufriedenstellend.

Die in den o.g. Patenten zur Powder-Slurry beschriebenen Herstellungsverfahren gehen von der Mikronisierung von Festharzen aus. Diese werden zunächst in einem Feststoffmischer vorgemischt, dann im Extruder homogenisiert, mit einer Mühle pulverisiert und abschließend in Wasser unter Zusatz verschiedener Additive wie Netz- und Dispergiermittel in Rührwerksmühlen auf die endgültige Partikelgröße im Bereich von 3–20 µm naßvermahlen.

Dieses Verfahren ist nicht nur sehr aufwendig und stör anfällig, sondern führt auch zu Restriktionen, die schon bei der Bindemittel- und Vernetzersynthese berücksichtigt werden müssen. So darf die Glasübergangstemperatur der Festharze einen bestimmten Wert nicht unterschreiten, damit eine ausreichende Blockfestigkeit, die eine der Voraussetzungen für die Mikronisierung und problemlose Lagerung der pulverisierten Harze ist, gewährleistet ist. Der obere Grenzwert der Glasübergangstemperatur ist festgelegt durch die Forderung nach einem sehr guten Verlauf bei niedrigen Einbrenntemperaturen, also hoher Reaktivität der Bindemittel-Vernetzer-Kombination.

Die vorliegende Erfindung hat sich nunmehr die Aufgabe

gestellt, eine wäßrige Pulverlack-Dispersion enthaltend Bindemittel, Vernetzungsmittel, Stabilisatoren, Emulgatoren sowie gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfsstoffe und weitere Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger und/oder Antioxidantien zur Verfügung zu stellen, die sich mit der bisherigen Flüssiglacktechnologie auf Automobilkarosserien auftragen läßt und insbesondere bereits bei Temperaturen von weniger als 150°C einbrennbar ist.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Partikelgröße der Pulverlackteilchen im Bereich von 200 bis 3000 nm, vorzugsweise 100 bis 2000 nm, besonders bevorzugt 100 bis 1000, höchst bevorzugt 200 bis und 700 nm und das Molekulargewicht zwischen 1000 und 20000, vorzugsweise 1500 und 6000 g/mol, höchst bevorzugt 1500 bis 4000 g/mol liegt.

Für die erfindungsgemäßen Pulverlackdispersion kommen nach dem Stand der Technik an sich bekannte Bindemittel in Betracht, z. B. Polyacrylate, Polyurethane, Aminoplastharze. Besonders bevorzugt sind hydroxyfunktionalisierte Polymethacrylate.

Ebenso können epoxidhaltige Bindemittel verwendet werden. Erfindungsgemäß kann demgemäß auch eine wäßrige Pulverlackdispersion zum Einsatz kommen, die aus einer festen, pulverförmigen Komponente A und einer wäßrigen Komponente B besteht, wobei Komponente A. ein Pulverlack ist enthaltend

- a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 30 bis 45%, vorzugsweise 30 bis 35% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
- b) wenigstens ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester und
- c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien und Komponente B. eine wäßrige Dispersion ist enthaltend
  - a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und
  - b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiemittel, Antioxydantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltungsmittel.

Derart zusammengesetzte Dispersionen finden insbesondere für Pulverlacke Verwendung.

Als epoxifunktionelles Bindemittel für den festen Pulverlack, der zur Herstellung der Dispersion verwendet wird, sind beispielsweise epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar sind, wobei mindestens eines der Monomere ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist. Derartige epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind z. B. bekannt aus EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, DE-B-27 49 576, US-A-4,091,048 und US-A-3,781,379).

Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butyl-

acrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt. Weitere Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppen im Molekül enthalten sind, Säureamide, wie z. B. Acrylsäure- und Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol, Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z. B. Vinylacetat und hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z. B. Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (gelpermeationschromatographisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2.000 bis 20.000, vorzugsweise von 3.000 bis 10.000, und eine Glasübergangstemperatur (TG) von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis 60°C auf (gemessen mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetrie (DSC)). Ganz besonders bevorzugt werden ca. 50°C. Zum Einsatz können auch Gemische aus zwei oder mehr Acrylatharzen kommen.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut bekannten Methoden durch Polymerisation hergestellt werden.

Als Vernetzer kommen alle aus dem Stand der Technik dem Fachmann bekannten Verbindungen in Betracht. Hierzu zählen z. B. Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül geeignet, z. B. Decan-1,12-disäuren. Zur Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverlacke können ggf. noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige Di- und Polycarbonsäuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

Ferner sind auch Pulverlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppe im Molekül enthält, herstellbar sind.

Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der epoxidgruppenhaltige Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

Erfindungsgemäß kann das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen enthalten, insbesondere Styrol. Um die Gefahr der Ribbildung zu begrenzen, liegt der Gehalt jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-%.

Die festen Pulverlacke enthalten ggf. einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Aushärtung. Geeignete Katalysatoren sind Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, quarternäre Ammoniumverbindungen, Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des Vernetzungsmittels, eingesetzt.

Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind

Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetrabutylphosphoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex. Diese sowie weitere geeignete Phosphonium Katalysatoren sind z. B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US-PS 3,341,580.

Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie weitere Imidazol-Katalysatoren sind z. B. beschrieben in dem belgischen Patent Nr. 756,693.

Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und Additive enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.

Geeignet sind Verlaufsmittel auf der Basis von Polyacrylaten, Polysiloxanen bzw. Fluorverbindungen.

Einsetzbare Antioxidantien sind Reduktionsmittel wie Hydrazide und Phosphorverbindungen sowie Radikalfänger z. B. 2,6 Di-tert-Butylphenol.

Verwendbare UV-Absorber sind bevorzugt Triazine und Benzotriphenol.

Als Radikalfänger sind 2,2,6,6 Tetramethylpiperidinderivate einsetzbar.

Als weiteren Bestandteil enthält die wäßrige Komponente B der Pulverlackdispersion wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker a). Bevorzugt werden nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt.

Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

- aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und
- ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wäßrigen Medium fähig sind.

Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie z. B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z. B. Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid.

Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf. alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, zur Verknüpfung der Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine untereinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole und/oder Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder Alkarylresten sein können.

Weiterhin kann die Komponente B Katalysatoren, Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger und Netzmittel enthalten. Im wesentlichen kommen hier die bereits für die Komponente A aufgezählten Stoffe in Betracht.

Ferner können der Komponente B Hilfsmittel, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Biozide, Lösungs- und Neutralisationsmittel zugesetzt sein.

Als Entschäumungsmittel kommen bevorzugt modifi-

zierte Polysiloxane in Betracht.

Dispersionshilfsmittel sind z. B. bevorzugt Aninonium bzw. Metallsalze von Polycarboxylaten.

Verwendbare Neutralisationsmittel sind Amine, Ammoniak und Metallhydroxide.

Erfindungsgemäß weiterhin bevorzugte Bindemittel sind hydroxyfunktionalisierte Verbindungen, insbesondere Acrylate.

Als Vernetzer kommen in diesem Fall vorzugsweise blockierte Isocyanate in Betracht. Durch gezielte Kombination verschiedener Polyisocyanatpräpolymeren mit unterschiedlichen Blockierungsmitteln wird die Reaktivität des Vernetzers gegenüber aktiven Wasserstoff enthaltenden polymeren Bindemitteln so eingestellt werden, daß die Temperaturdifferenz zwischen Filmbildung und Vernetzung ausreichend groß ist.

Zur Stabilisierung können die o.g. Dispergierhilfsmittel oder Emulgatoren im Fall des Einsatzes hydroxyfunktionalisierter Acrylate zur Anwendung kommen. Daneben können auch andere Stoffe verwendet werden.

Das Bindemittel und auch der Vernetzer dürfen, damit sich die Applikations- und Filmeigenschaften der Powder-Slurry auch nach längerer Lagerung des Materials nicht verändern, bei Raumtemperatur weder untereinander noch mit den zugesetzten Additiven oder dem als Lösemittel fungierenden Wasser reagieren.

Die physikalische Stabilität spiegelt sich im Absetz- und Agglomerationsverhalten der Harzpartikel in der wäßrigen Lösung wieder. Die in der Powder-Slurry vorliegenden Feindispersionen aus Lackpulverteilen beziehungsweise die mikronisierten Reaktivpartner haben die o.g. Partikelgrößen (100 bis 3000, vorzugsweise 100 bis 2000, besonders bevorzugt 100 bis 1000, höchst bevorzugt 200 bis 700 nm) und Molekulargewichte (1000 bis 20000, vorzugsweise 1000 bis 10000, besonders bevorzugt 1500 bis 6000, höchst bevorzugt 1500 bis 4000 g/mol), wobei den Feindispersionen ohne entsprechende grenzflächenaktive Substanzen nicht stabil sind und daher ihre Verarbeitungseigenschaft und das Lackierungsverhalten durch Partikelwechselwirkungen verlieren würden.

In jedem Fall müssen Stabilisatoren folgende Eigenschaften aufweisen:

1. Sie sollen sehr effizient sein, d. h. kleine Dosierungen sollen große Mengen an Dispersionsgut stabilisieren helfen.
2. Sie sollen eine Hydrophilie aufweisen, die sich "schalten" läßt, d. h. die wasserliebenden Gruppen sollen im Festkörper durch chemische Reaktionen in hydrophobe Strukturkomponenten umzuwandeln sein.
3. Sie sollten vom chemischen Struktur Aufbau mit dem Lackharz verträglich sein, um einer Schädigung des Eigenschaftsprofils durch Entmischung oder unvollständigen Aufbau vorzubeugen.

Erfindungsgemäß kommen Emulgatoren auf Polyurethanbasis hergestellt durch Coaddition hydrophiler und hydrophober Polyalkohole und Polyester mit Diisocyanaten und Aminverlängerung in Betracht, wobei die Stoffzusammensetzung und damit die Amphiphilie, das Molekulargewicht und die Anzahl an funktionellen Gruppen variiert werden. Dabei wird die Amphiphilie auf die spezielle Grenzfläche Lackharz/Wasser derart eingestellt, daß eine effektive und langzeitstabile Dispersion mit minimalen Mengen an Stabilisator vollzogen werden kann. Die verbleibenden funktionellen Gruppen wiederum sind derart zu wählen, daß sie bei der Härtung chemisch in den Lackfilm mit einbezogen werden und so den Emulgator "dehydrophilieren". Die Art und

Menge der Komponenten wird variiert und die Grenzflächenaktivität der entstehenden Polymere in Modellen bewiesen.

Alternativ können durch übertragende Polymerisation in lyotroper Phase kurzkettige amphiphile Polyacrylate aus Acrylsäure, Ethylhexylacrylat, Hydroxyethylacrylat und einem anionischen Comonomer hergestellt werden. Neben der Urethanchemie erlauben diese Systeme auch einen "Carboxy-Epoxy"-2 Komponenten Strukturaufbau.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Pulverlackdispersion. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Bindemittel, Vernetzungsmittel, sowie gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfsstoffe und weitere Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger und/oder Antioxidantien ggf. nach vorheriger Mischung in flüssiger Phase in eine Dispergiervorrichtung unter Zusatz von Wasser und Stabilisatoren gegeben werden, die erhaltene Dispersion abgekühlt und gegebenenfalls filtriert wird.

Um eine hohe Mischgüte erzielen zu können, ist es erfindungswesentlich, im Gegensatz zum Stand der Technik die Mischung in flüssiger Phase durchzuführen. Den nachfolgend beschriebenen Herstellungsalternativen ist demgemäß gemeinsam, daß in Abhängigkeit von der Viskosität der polymeren Komponenten diese entweder als niedrigviskose Sekundäremulsionen oder als viskose Harzschmelzen in die Dispergieraggregate eingespeist werden.

Bei der ersten Alternative wird zunächst durch Zugabe von Wasser zur einer organischen Lösung von Bindemittel, Vernetzer, Netz- und Dispergiermittel eine wäßrige Sekundäremulsion hergestellt. Diese wird dann im Homogenisator bei Drücken im Bereich von 500–1500 bar, vorzugsweise 500 bis 1000 bar durch feine Öffnungen gepreßt, was zu einer deutlichen Verringerung der Tröpfchengröße und somit zu einer größeren Stabilität der Emulsion führt. Das organische Lösemittel wird nachfolgend direkt durch Vakuumdestillation bei niedrigen Temperaturen von der wäßrigen Phase abgetrennt werden. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der thermisch nahezu belastungsfreien Homogenisierung von Bindemittel und Vernetzer durch Anlösen in organischer Phase.

Bei der zweiten Alternative werden die flüssige Bindemittel- und Vernetzerschmelze in einem ersten Schritt zunächst homogen vermischt und dann, in einem zweiten Schritt, in flüssiger Phase fein dispergiert. Anschließend wird die Bindemittel-Vernetzer-Emulsion durch Abkühlen in eine Suspension mit festen, fein verteilten Bindemittel-Vernetzer-Partikeln überführt.

Dazu müssen Bindemittel und Vernetzer aufgeschmolzen werden. Je höher die Temperatur der Schmelze, desto geringer die Viskosität, und desto bessere Mischgüten sind erzielbar. Allerdings muß eine Vernetzungsreaktion ausgeschlossen werden. Die Vernetzungsreaktion läuft bei höheren Temperaturen deutlich schneller ab. Daher besteht nur ein enges Temperatur-Zeit-Fenster, in dem die zur Verfügung stehende Verweilzeit bis zum Abkühlen ausreichend lang ist, und gleichzeitig eine gute Dispergierung möglich ist. Um dieses möglichst effizient zu nutzen, werden die Bindemittel- und Vernetzerschmelze erst unmittelbar vor der Mischzone zusammengeführt.

Die flüssige Mischung wird anschließend sofort in Wasser emulgiert. Hierbei wird der organischen Phase und/oder dem Wasser ein Emulgator zugesetzt. Im Falle des Einsatzes eine wäßrigen Emulgator/Stabilisator-Lösung wird unter Druck auf eine Temperatur in der Nähe der Mischungstemperatur erwärmt und darin die flüssige Bindemittel-Vernetzer-Mischung emulgiert.

Mischen und Emulgieren kann in zwei getrennten ( Fig.

2) oder in einer (Fig. 3), mehrstufigen, Maschine realisiert werden. Die zweite Lösung hat aus Vernetzungsgründen deutliche Vorteile, da hier die Verweilzeit bei den hohen Temperaturen minimiert wird. Dazu müssen auf einer Welle unterschiedliche Dispergierleistungen realisiert werden, die wäßrige Emulgator/Stabilisator-Lösung muß nach der Mischzone zugeführt werden und anschließend wird emulgiert.

Im Anschluß an die Dispergierung wird sofort eine Abkühlung der Dispersion durchgeführt. Die Abkühlung muß dabei so realisiert werden, daß zum einen kein Verkleben der dispersen Harzpartikeln auftritt, zum anderen die Verweilzeit bis zu dem Zeitpunkt, an dem keine Vernetzungsreaktion mehr stattfinden kann, möglichst kurz ist. Dies kann z. B. durch Einsatz eines Wärmetauschers, Abkühlen durch Einspritzen von kaltem Wasser oder durch Verdüsen der Emulsion in kaltes Wasser erreicht werden.

Um Vernetzungsreaktionen während der Misch-, Emulgier- und Abkühlphase auszuschließen, muß die Verweilzeit vom Beginn der Misch- bis zum Ende der Abkühlphase möglichst kurz gehalten werden. Daher werden kontinuierliche Verfahren bevorzugt. Hierfür werden Maschinen wie Rotor-Stator-Dispergierapparate (Zahnkolloid- oder Naßrotormühlen, Zahnkranz-Dispergiermaschinen, Intensivmischer) sowie (Fig. 1) eingesetzt.

Diese Maschinen können in den in Fig. 2 und 3 gezeigten Verschaltungen eingesetzt werden. In Fig. 2 wird der Misch- und der Zerkleinerungsschritt in zwei unterschiedlichen Maschinen vorgenommen. Zum Mischen kommen Rotor-Stator-Aggregate zum Einsatz, wobei durch Wahl der Verfahrensparameter eine ausreichende Mischintensität bei gleichzeitig möglichst geringer Energie-, d. h. Wärmezufuhr erreicht wird. Zum anschließenden Emulgieren in Wasser kann die Bindemittel-Vernetzer-Mischung in Wasser verdüst werden. Werden ausreichende Feinheiten nicht erreicht, können wiederum Rotor-Stator-Aggregate eingesetzt werden. Eine weitere Steigerung des lokalen Leistungseintrages ist durch Einsatz eines Hochdruckhomogenisators möglich.

Die vorgestellten Mikronisierungsvarianten führen zu lösemittelfreien Dispersionen mit den o.g. Partikelgrößen im Bereich von 100–3000, vorzugsweise 100 bis 2000, besonders bevorzugt 100 bis 1000, höchst bevorzugt 200–700 nm und sind somit erheblich feinteiliger als die durch Naßmahlung von Pulverlacken nach dem Stand der Technik herstellbaren wäßrigen Dispersionen (Partikelgröße 3–20 µm).

Mittels der Emulsionspolymerisation nach dem Stand der Technik lassen sich zwar feinteilige Polymerdispersionen herstellen, diese weisen jedoch in der Regel sehr hohe Molekulargewichte (>100.000 g/mol) auf. Ein hohes Molekulargewichte führt jedoch zu einer geringeren Diffusionsgeschwindigkeit der Polymerteilchen während der Einbrennphase, wodurch wiederum Verlaufsstörungen im Lackfilm resultieren können. Erfindungsgemäß liegen jedoch die Molekulargewichte von 1000 bis 20000, bevorzugt 1000 bis 10000, besonders bevorzugt 1500 bis 6000, höchst vorzugsweise 1500 bis 4000 g/mol, so daß der aufgezeigte Nachteil der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit nicht auftritt.

Die erfindungsgemäße Pulverlackdispersion läßt sich als pigmentierter Lack oder in Form eines Klarlacks als Überzug von Basislacken, vorzugsweise in der Automobilindustrie, verwenden.

Die erfindungsgemäßen Pulverlackdispersionen lassen sich mit den aus der Flüssiglacktechnologie bekannten Methoden aufbringen. Insbesondere können sie mittels Spritzverfahren aufgebracht werden. Ebenso kommen elektrostatisch unterstützte Hochrotation oder pneumatische Applikation in Betracht.

Die auf die Basislackschicht aufgetragenen Pulverklar-

lackdispersionen werden regelmäßig vor dem Einbrennen abgelüftet. Dies geschieht zweckmäßigerweise zunächst bei Raumtemperatur und anschließend bei leicht erhöhter Temperatur. In der Regel beträgt die erhöhte Temperatur 40 bis 70°C, vorzugsweise 50 bis 65°C.

Das Ablüften wird für 2 bis 10 Minuten, vorzugsweise 4 bis 8 Minuten bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei erhöhter Temperatur wird nochmals während derselben Zeitspanne abgelüftet.

Das Einbrennen kann bereits bei Temperaturen von 130°C durchgeführt werden. Durchführbar ist das Einbrennen bei 130 bis 180°C, vorzugsweise 135 bis 155°C.

#### Patentansprüche

1. Wäßrige Pulverlackdispersion enthaltend Bindemittel, Vernetzungsmittel, Stabilisatoren, Emulgatoren sowie gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfsstoffe und weitere Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger und/oder Antioxidantien **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikelgröße der Pulverlackteilchen im Bereich von 200 bis 1000 nm, vorzugsweise 200 bis 600 und das Molekulargewicht zwischen 1000 und 20 000, vorzugsweise 1500 und 4000 g/mol liegt.
2. Wäßrige Pulverlackdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Polyacrylat-, Polyurethanharze und Aminoplastharze sowie Epoxiacrylate zum Einsatz kommen.
3. Wäßrige Pulverlackdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel hydroxyfunktionalisierte Polymethacrylate eingesetzt werden.
4. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Bindemittel, Vernetzungsmittel, sowie gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfsstoffe und weitere Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger und/oder Antioxidantien ggf. nach vorheriger Mischung in flüssiger Phase in eine Dispergiervorrichtung unter Zusatz von Wasser und Stabilisatoren gegeben werden, die erhaltene Dispersion abgekühlt und filtriert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Rotor-Stator-Dispergierapparaten, vorzugsweise in Zahnkolloid- oder Naßrotormühlen, Zahnkranz-Dispergiermaschinen, Intensivmischern, oder Hochdruckhomogenisatoren durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Homogenisierung bei Drücken von 500 bis 1000 bar, vorzugsweise durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst ein Gemisch enthaltend Bindemittel, Vernetzer und ggf. weitere Additive hergestellt und anschließend das Gemisch in Wasser verdüst wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß durch Verdüsung der Emulsion in Wasser abgekühlt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine mehrstufig arbeitende Vorrichtung eingesetzt wird, die wenigstens eine Stufe zur Herstellung des Gemischs in flüssiger Phase aus Bindemitteln, Vernetzungsmitteln, sowie gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfsstoffen und weitere Additiven wie Entgasungsmitteln, Verlaufsmitteln, UV-Absorbieren, Radikalfängern und/oder Antioxidantien und wenigstens eine Stufe zur Herstellung der Dispersion un-

ter Zusatz von Wasser und Stabilisatoren enthält.

10. Verwendung der wäßrigen Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Beschichtung von Substraten aus Metall oder Kunststoffen, vorzugsweise von Automobilkarosserien.

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

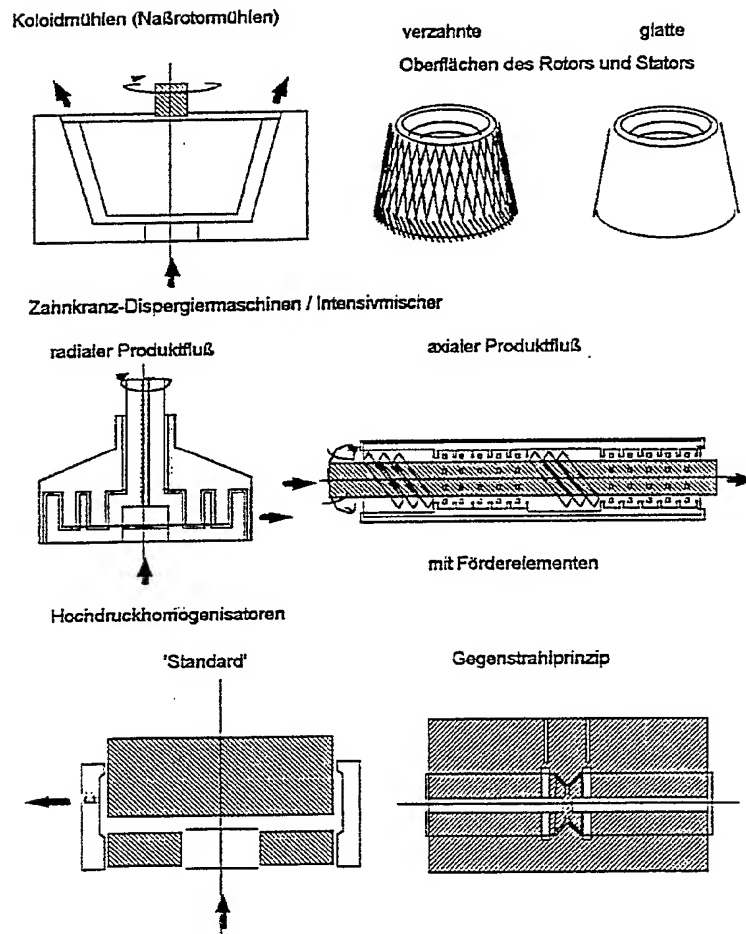


FIG. 1 : Dispergiemaschinen



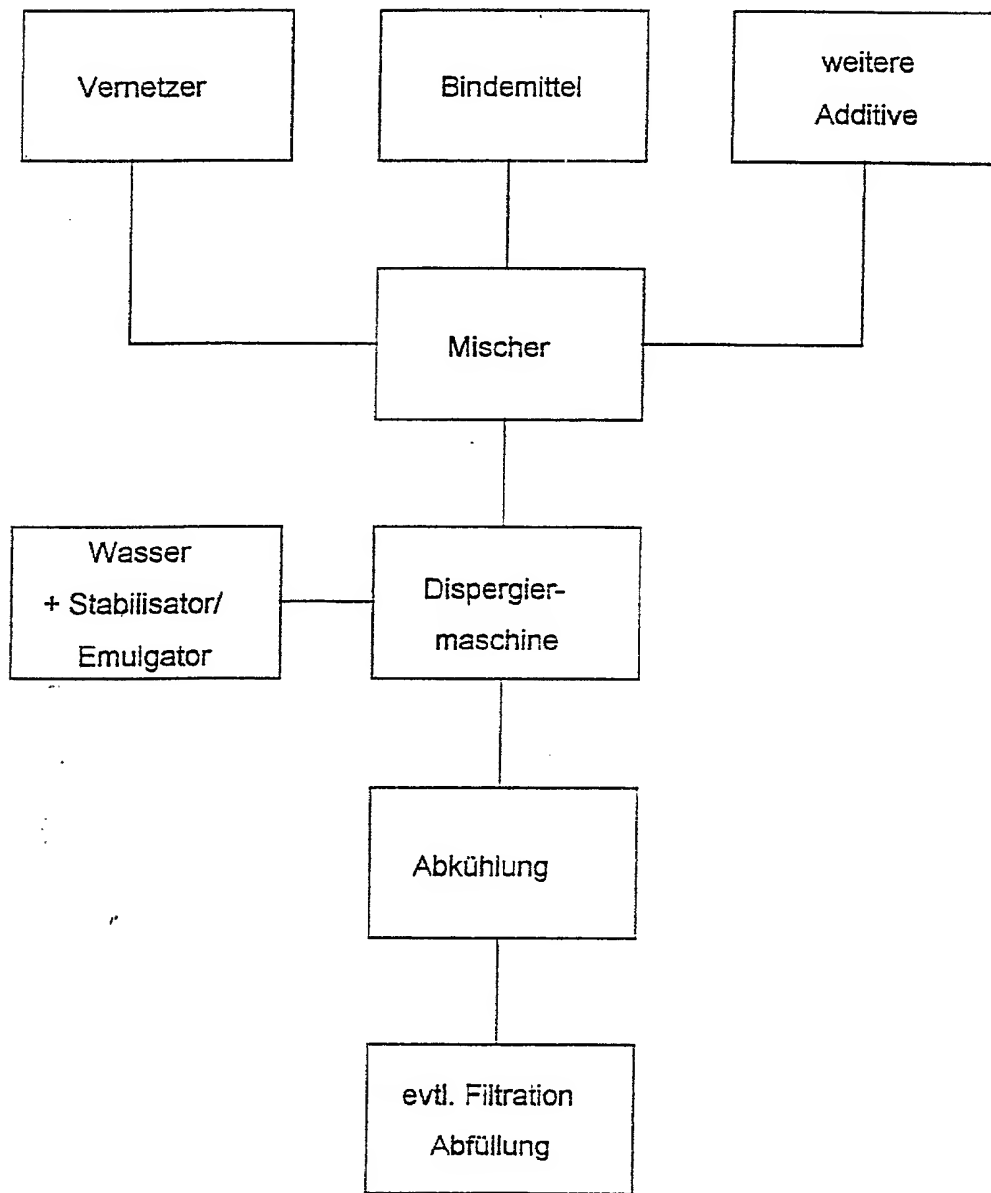


FIG. 2: Verfahrensvariante mit getrenntem Misch- und Emulgierschritt

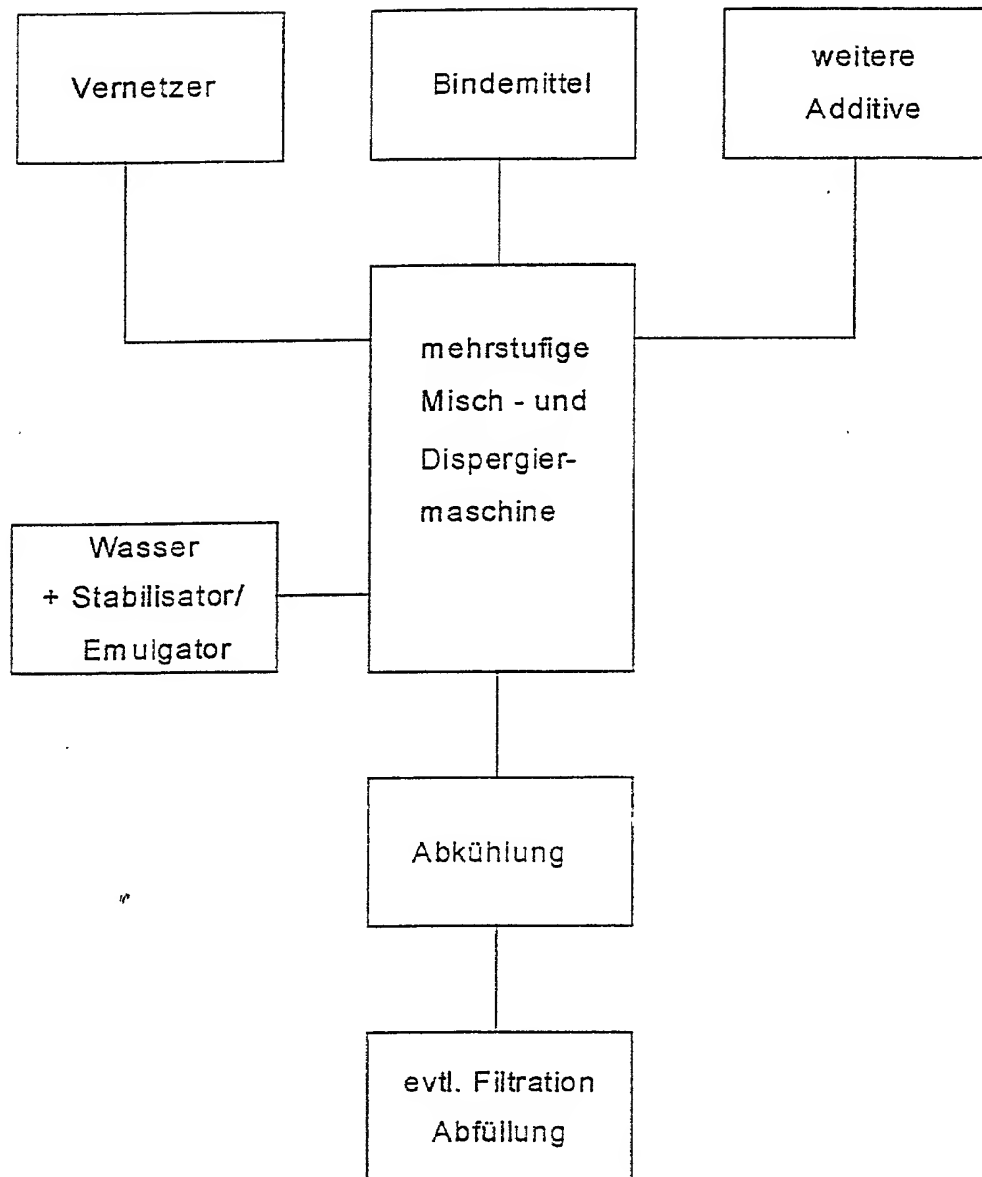


FIG. 3: Verfahrensvariante mit kombiniertem Misch- und Emulgierschritt